

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WiGBl. S.175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
26. NOVEMBER 1953

DEUTSCHES PATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr. 894 423  
KLASSE 22a GRUPPE 9  
C 2476 IVd / 22a

Dr. Richard Fleischhauer, Frankfurt/M.-Fechenheim  
ist als Erfinder genannt worden

Cassella Farbwerke Mainkur Aktiengesellschaft,  
Frankfurt/M.-Fechenheim

Verfahren zur Herstellung von Trisazofarbstoffen

Zusatz zum Patent 888 291

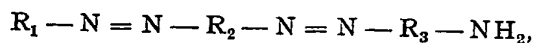
Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 3. Juni 1942 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet  
(Ges. v. 15. 7. 51)

Das Hauptpatent hat angefangen am 16. Dezember 1941

Patentanmeldung bekanntgemacht am 28. August 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 17. September 1953

Gegenstand des Patents 888 291 ist ein Verfahren zur Herstellung von neuen wertvollen Trisazofarbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Diazoverbindungen von Aminodisazofarbstoffen der allgemeinen Formel



worin  $R_1$  einen Rest der Benzolreihe, der eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe in o-Stellung zueinander enthält, bedeutet,  $R_2$  und  $R_3$  Reste von aromatischen, diazotierbaren Aminoverbindungen darstellen, welche in p-Stellung zur Aminogruppe

kuppeln, von denen einer der Rest eines Aminohydrochinonäthers sein muß, und wobei mindestens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  eine Sulfonsäuregruppe trägt, mit Amino-oxynaphthalinsulfonsäuren bzw. deren N-Arylderivaten vereinigt, wobei die N-Arylderivate der 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ausgenommen sein sollen.

Die mit den neuen Farbstoffen erhältlichen Färbungen zeichnen sich vor bekannten ähnlicher Zusammensetzung, bei denen der Rest des Aminohydrochinonäthers durch einen anderen aromatischen Rest ersetzt ist, durch wertvolle grünstichigere Farbtöne

BEST AVAILABLE COPY

und bessere Abendfarbe aus. Die an sich lichtechten Färbungen können durch Nachbehandlung mit Metallsalzen in den Naßechtheiten verbessert werden.

Es wurde nun gefunden, daß man zu Farbstoffen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man als Endkomponenten solche Oxynaphthalinsulfonsäuren verwendet, die keine Aminogruppe oder substituierte Aminogruppe enthalten.

Man kann die verschiedensten Oxynaphthalin-mono- oder -di-sulfonsäuren, -sulfo-carbonsäuren oder auch Dioxynaphthalinsulfonsäuren verwenden.

Die vorliegenden Farbstoffe zeichnen sich vor analogen Farbstoffen der französischen Patentschrift 851 255, bei deren Herstellung als Mittelkomponente 1-Amino-2-carboxymethoxy-5-methoxybenzol verwendet wird, durch größeres Ziehvermögen und bessere Waschechtheit der mit Chromfluorid nachbehandelten Färbungen, gegenüber analogen Farbstoffen der deutschen Patentschrift 531 290, bei deren Herstellung als Mittelkomponente 1-Aminonaphthalin und als Schlußkomponente 1,8-Dioxynaphthalinsulfonsäuren verwendet werden, durch bessere Abendfarbe und Waschechtheit der mit Chromfluorid nachbehandelten Färbungen aus.

#### Beispiel

Die aus 15,3 Teilen 1-Amino-4-oxybenzol-5-carbonsäure hergestellte Diazoverbindung wird in Gegen-

wart von überschüssigem Natriumacetat mit einer Lösung des Natriumsalzes von 22,3 Teilen 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure vereinigt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff weiterdiazotiert und die Diazoverbindung in essigsaurer Lösung mit 15 Teilen 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol vereinigt. Der Farbstoff wird abgeschieden und durch Anrühren mit Eis und Salzsäure und Zugabe einer Lösung von Natriumnitrit weiterdiazotiert.

Die Diazosuspension vereinigt man bei 0 bis 5° mit einer sodaalkalischen Lösung von 22,4 Teilen 1-Oxynaphthalin-3-sulfonsäure, wobei ein Zusatz von Pyridin vorteilhaft ist.

Der erhaltene Farbstoff ist nach dem Abscheiden, Reinigen und Trocknen ein dunkles wasserlösliches Pulver. Er löst sich in Wasser mit marineblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauschwarzer Farbe, und liefert auf Baumwolle grünstichigblaue, sehr leuchtende Färbungen, die durch Nachbehandeln mit Chrom- oder Kupfersalzen etwas röter und sehr waschecht werden.

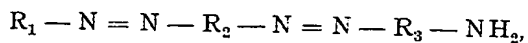
In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften einiger weiterer Farbstoffe angegeben, die dadurch erhalten werden, daß die Diazoverbindung des Disazofarbstoffs 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure  $\rightarrow$  1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure  $\rightarrow$  1-Amino-2,5-dimethoxybenzol mit folgenden Endkomponenten vereinigt werden:

Endkomponente	Lösungsfarbe des Farbstoffes in		Färbungen auf Baumwolle			
	Wasser	Schwefelsäure	so gelassen	mit CrF <sub>3</sub> nachbehandelt	mit Cu SO <sub>4</sub> nachbehandelt	
1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure .....	dunkelviolett	blauschwarz	grünstichig-graublau	etwas rotstichiger	etwas rotstichiger	100
2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure .....	dunkelviolett	dunkelgrün	desgl.	desgl.	desgl.	
2-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure .....	blauschwarz	schwarzgrün	grünstichig-grau	grünstichig-grau	grünstichig-grau	105
2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-6-sulfonsäure .....	graublau	blauschwarz	desgl.	grünstichig-grau	grünstichig-grau	
2,5-Dioxynaphthalin-7-sulfonsäure .....	blau	blauschwarz	grünstichig-grau	grünstichig-grau	grünstichig-grau	
2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure .....	marineblau	blauschwarz	grünstichig-grau	grünstichig-grau	blaugrau	110
1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfonsäure .....	blau	schwarz	grüngrau	grünstichig-grau	blaugrau	
2,8-Dioxynaphthalin-5-sulfonsäure .....	marineblau	rotstichig-blauschwarz	blaugrau	blaugrau	blaugrau	115
2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure .....	violett	rotstichig-blauschwarz	blaugrau	blaugrau	blaugrau	
2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure .....	marineblau	blauschwarz	blaugrau	blaugrau	blaugrau	
2-Oxynaphthalin-7-sulfonsäure .....	violett	grün-schwarz	graublau	graublau	graublau	120
1-Oxynaphthalin-5-sulfonsäure .....	violett	schwarz	grünstichig-grau	graublau	graublau	
1-Oxynaphthalin-3,6-sulfonsäure .....	violett	schwarz	grünstichig-grau	graublau	graublau	
2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure .....	dunkelviolett	grüngrau	grünstichig-grau	blaugrau	blaugrau	125

BEST AVAILABLE COPY

## PATENTANSPRUCH

Abänderung des Verfahrens des Patents 888 291  
zur Herstellung von Trisazofarbstoffen, dadurch  
gekennzeichnet, daß man Diazoverbindungen von  
Aminodisazofarbstoffen der allgemeinen Formel



worin  $R_1$  einen Rest der Benzolreihe, der eine  
Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe in o-Stellung

zueinander enthält, bedeutet,  $R_2$  und  $R_3$  Reste  
von aromatischen, diazotierbaren Aminoverbin-  
dungen darstellen, welche in p-Stellung zur Amino-  
gruppe kuppeln, von denen einer den Rest eines  
Aminohydrochinonäthers sein muß und wobei  
mindestens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  eine  
Sulfonsäuregruppe trägt, hier mit solchen Oxy-  
naphthalin-sulfonsäuren vereinigt, die keine Amino-  
gruppe oder substituierte Aminogruppe enthalten.

BEST AVAILABLE COPY